

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04311811 A**

(43) Date of publication of application: **04.11.92**

(51) Int. Cl

**G11B 5/66**

(21) Application number: **03106691**

(22) Date of filing: **10.04.91**

(71) Applicant: **KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **MATSUMOTO KENJI  
NASU SHOGO**

(54) **MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain high C/N in a wide range of recording density regions and to enhance durability as well by providing a magnetic film having intra-surface anisotropy on a nonmagnetic substrate and providing a perpendicular magnetic anisotropy film thereon.

CONSTITUTION: The magnetic film consisting of a Co-Ni-Cr alloy having the intra-surface anisotropy is provided on the nonmagnetic substrate and the

perpendicular magnetic anisotropy film consisting of the partial oxide of an Fe-Co alloy or the partial oxide of Co is provided therein. A Cr film is provided as a nonmagnetic substrate under the magnetic film consisting of the Co-Ni-Cr alloy. Further, the saturation magnetization of the perpendicular magnetic anisotropy film consisting of the partial oxide of the Fe-Co alloy or the partial oxide of the Co is specified to 300 to 700emu/cm<sup>3</sup>.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

52712 17

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-311811

(43) 公開日 平成4年(1992)11月4日

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

G 1 1 B 5/66

識別記号

庁内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全6頁)

(21) 出願番号 特願平3-106691

(22) 出願日 平成3年(1991)4月10日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 松本 賢次

兵庫県明石市島羽1289番-1号

(72) 発明者 那須 昌吾

兵庫県神戸市須磨区北落合1丁目1番322-204号

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【構成】 非磁性基板上に、面内異方性をもつCo-Ni-Cr合金からなる磁性膜を設け、更にその上にFe-Co合金の部分酸化物またはCoの部分酸化物からなる垂直磁気異方性膜を設けてなる磁気記録媒体。

【効果】 媒体の耐久性が大巾に向上し、高い記録密度特性と再生出力を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性基板上に、面内異方性をもつCo-Ni-Cr合金からなる磁性膜を設け、更にその上にFe-Co合金の部分酸化物またはCoの部分酸化物からなる垂直磁気異方性膜を設けてなる磁気記録媒体。

【請求項2】 Co-Ni-Cr合金からなる磁性膜の下に非磁性下地層としてCr膜を設けた請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 Fe-Co合金の部分酸化物又はCoの部分酸化物からなる垂直磁気異方性膜の飽和磁化が $300 \sim 700 \text{ emu/cm}^3$ である請求項1又は2記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 Fe-Co合金の部分酸化物又はCoの部分酸化物からなる垂直磁気異方性膜の厚みが $300 \sim 1000 \text{ Å}$ である請求項1～3記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 Co-Ni-Cr合金からなる磁性膜の厚みが $500 \sim 4000 \text{ Å}$ である請求項1～4記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 厚み $25 \sim 30 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムの少なくとも片面に、非磁性下地層としてCr膜、面内異方性をもつCo-Ni-Cr合金からなる磁性膜、Fe-Co合金の部分酸化物又はCoの部分酸化物からなる垂直磁気異方性膜を $2000 \sim 4000 \text{ Å}$ の合計膜厚になるように順次形成してなる電子スチルカメラ用磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高密度記録可能な磁気記録媒体に関し、更に詳しくは、スチルビデオ、データディスク等に用いられるビデオフロッピーディスクに好適な磁気記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、直径2インチの小型フロッピーディスクが実用化され、画像記録、データ記録等に用いられている。これらのディスクは片面使用で、画像記録では静止画50枚、データ記録では約1MBの容量を有している。これらのディスクに使用される磁性体は、Feをベースとした合金粉末等が使われており、保磁力Hcは $1000 \sim 1500 \text{ Oe}$ 位に設定されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし乍ら、2インチディスクで更に容量の増大、画質の向上を図るには、現在の塗付型媒体ではC/N比の点で不充分であり、また保磁力を向上させるにも限界がある。一方、近年、金属薄膜型の媒体が高密度記録可能な媒体として注目され実用化されつつある。更に高密度記録可能な方式としてCo-Cr等を記録層とする垂直記録方式も実用化に向けて検討が続けられている。これらの金属薄膜型媒体は、ヘッド接触型のフロッピーディスクの場合、媒体とヘッドとの摺動のために媒体が摩耗し易く、耐久性の点で問題がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる実情に鑑み上記課題を解決せんとして鋭意研究の結果、本発明に到達した。即ち、本発明の第1は、非磁性基板上に、面内異方性をもつCo-Ni-Cr合金からなる磁性膜を設け、更にその上にFe-Co合金の部分酸化物またはCoの部分酸化物からなる垂直磁気異方性膜を設けてなる磁気記録媒体を、本発明の第2は、厚み $25 \sim 30 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムの少なくとも片面に、非磁性下地層としてCr膜、面内異方性をもつCo-Ni-Cr合金からなる磁性膜、Fe-Co合金の部分酸化物またはCoの部分酸化物からなる垂直磁気異方性膜を $2000 \sim 4000 \text{ Å}$ の合計膜厚になるように順次形成してなる電子スチルカメラ用磁気記録媒体をそれぞれ内容とするものである。

【0005】 本発明は面内記録層と垂直記録層を組み合わせることにより馬蹄型の磁化モードを形成し、低密度から高密度まで広い範囲の記録密度領域で高いC/N比が得られるとともに、酸化物であるFe-Co又はCo部分酸化物層の動摩擦係数が低いため、耐久性も改善されるのである。

【0006】 本発明に使用される非磁性基板としては、ポリイミド、ポリエステル等の有機高分子の板、フィルム、シートや、アルミニウム、ステンレス等の金属板、ガラス板等が使用される。

【0007】 本発明の磁気記録媒体はスパッタリング法、蒸着法等の広義の薄膜作製法により作製される。以下スパッタリング法、特に高周波スパッタリング法による作製法について述べる。本発明において、面内異方性をもつCo-Ni-Cr合金からなる磁性膜については、基板温度室温 $\sim 350^\circ\text{C}$ 、アルゴンガス圧 $1 \sim 20 \text{ mTorr}$ 、堆積速度 $100 \sim 10000 \text{ Å/分}$ のスパッタリング条件で好適に得られる。更に、Co-Ni-Cr合金磁性膜の下に非磁性下地層としてCr膜等を設けると、 $800 \sim 1500 \text{ Oe}$ 程度の大きな保磁力が得られる。この非磁性下地層は媒体をある程度固くし耐久性を向上させる効果もある。Co-Ni-Cr合金磁性膜の厚みは $500 \sim 4000 \text{ Å}$ の範囲が好ましい。500 Åよりも薄いと傷が発生し易く、また4000 Åより厚いと回転不良となる傾向がある。

【0008】 本発明の垂直記録層であるFe-Co合金の部分酸化物膜については、基板温度 $-30 \sim 200^\circ\text{C}$ 、アルゴンガス圧 $1 \sim 10 \text{ mTorr}$ 、堆積速度 $10 \sim 1000 \text{ Å/分}$ の条件で好適に作製される。基板温度は、基板フィルムの耐熱性、加熱又は冷却装置を用いることの経済性を勘案して決められる。アルゴンガス圧は低いほど垂直異方性が大きい。低すぎると放電が安定しない。Fe-Co合金の部分酸化物膜の厚みは $300 \sim 1000 \text{ Å}$ の範囲が好ましい。300 Åより薄いと高密度での出力が小さく、また耐久性が不充分となり、また1000 Åより厚いと記録再生特性が低下する傾向がある。

【0009】Fe-Co合金の部分酸化物膜の磁気特性、特に飽和磁化、垂直磁気異方性、保磁力は主にCo濃度と酸素濃度によって決定される。Co組成はCo30~70原子%  $[Co/(Co+Fe)]$  の場合に、垂直磁気異方性の大きな媒体が得られる。更に好ましくは、40~60原子%前後で最大の垂直磁気異方性を示す。もう一つの磁性を決定する因子である酸化率については、50~85%が好適である。酸化率は飽和磁化、垂直磁気異方性、保磁力を規定する。酸化率を上げると飽和磁化は直線的に低下し、逆に垂直磁気異方性、保磁力は増大する。保磁力、垂直磁気異方性は使用するヘッドに従って適当な値にするべきである。酸化率はスパッタリング中の酸素導入手量又は酸素分圧によって制御できる。コバルト、酸素の両含有量を制御することにより、飽和磁化は300~700 emu/cc、垂直異方性磁界3~7 kOe、垂直保磁力200~1000 Oeの磁性膜が得られる。

【0010】次に、Co部分酸化物膜の作製方法については、Coをターゲットとした酸素雰囲気中でのいわゆる直流反応性スパッタリングによって好適に作製される。磁気特性はアルゴンガス圧、O<sub>2</sub>導入手量により決定される。飽和磁化は酸素導入手量により決定され、50~75%酸化することにより300~700 emu/cm<sup>2</sup>に調整される。Co部分酸化物膜の厚みは、Fe-Co合金部分酸化物膜の場合と同様、300~1000 Åが好ましい。この領域でアルゴンガス圧を高めにするることにより、垂直異方性の優れた媒体が得られ、また垂直保磁力も高められる。垂直異方性磁界3~5 kOe、垂直保磁力500~1500 Oeの膜が得られる。

【0011】本発明の磁気記録媒体を構成するにあたって重要な点の第1は、Co-Ni-Cr合金磁性膜の保磁力である。この保磁力が大きいほど再生出力は大きくなるが、ヘッドの仕様により通常は500~1500 Oe位に設定することが好ましい。更に、非磁性下地層としてCr膜を設け、その上にCo-Ni-Cr合金磁性膜を設けた方が保磁力の制御がし易く、また耐久性の向上にも役立つ。Cr膜はbcc構造をとり、Co-Ni-Cr層はこの上にエピタキシャル結晶成長し、C軸が傾いた結晶構造をとり、面に平行な方向の異方性を示すようになる。Cr膜の厚みは300~3000 Åの範囲で変えることができる。

【0012】本発明の磁気記録媒体を構成するにあたって重要な点の第2は、非磁性基板並びに磁性層の厚みである。媒体としてのスティフネスを2.5~5 g/mmに調整することが好ましく、そのためには、例えば、非磁性基板として引っ張り弾性率700 kg/mm<sup>2</sup>程度のフィルムを用いた場合、厚さ25~30 μmのフィルムが適当である。

【0013】磁性層の合計厚みは800~5000 Åにするのが好ましく、更に好ましくは2000~4000 Åが好ましい。部分酸化物膜の膜厚を大きくすれば耐久

性は向上するが、特に低記録密度の再生出力は低下する。一方、Co-Ni-Crの膜厚を大きくし、部分酸化物膜の膜厚を小さくした場合は、低記録密度の再生出力は向上するが、高記録密度の再生出力は低下し、耐久性も低下する。また、それぞれの膜厚が大きすぎる場合は、ディスクが固くなりヘッドとの摺動が不安定になり、安定した記録再生ができない。1例として、Cr膜1000 Å、Co-Ni-Cr膜1750 Å、Fe-Co部分酸化物膜500 Åの媒体は、優れた記録密度特性と耐久性を示した。

【0014】また、厚み25~30 μmのポリイミドフィルムの少なくとも片面に、非磁性下地層としてCr膜、面内異方性をもつCo-Ni-Cr合金からなる磁性膜、Fe-Co合金の部分酸化物又はCoの部分酸化物からなる垂直磁気異方性膜を2000~4000 Åの合計膜厚になるように順次形成した媒体は、電子スチルカメラ用磁気記録媒体として好適である。このような媒体構成で、現行の電子スチルカメラのフロッピーディスクドライブに対して適当なスティフネスが得られ、安定したヘッドタッチが得られ優れた記録再生特性、すなわち現行メタル塗布媒体よりも優れた記録再生特性が実現できる。このスティフネスでヘッドならびに媒体双方の耐久性が最大となる。裏面は、表面と同一の構成でも良いが、ドライブヘッドとの摺動に耐えられる程度の耐久性があれば薄くとも構わない。

【0015】従来の金属薄膜型媒体は耐久性に難点があり、無機、有機の保護層を設ける手段がとられてきた。しかし、このような手段ではヘッドと媒体間に非磁性層に由来するスペーシングが発生し、記録密度特性を損なうため、保護層の膜厚は200 Åが限界であり、充分な耐久性が得られなかったのが実情である。

【0016】これに対して、本発明の磁気記録媒体は表面が部分酸化物膜で硬く、摩擦係数も小さく、ヘッドとの摺動に対する耐久性も優れている。また、部分酸化物膜自体が垂直磁気異方性をもった磁性膜であるため、スペーシングを発生させることはない。即ち、記録層自体が保護層としても働くため、充分な耐久性と記録再生特性を兼ね備えたものである。本発明の媒体の記録再生は、特にリングヘッドを用いた場合に高い再生出力と高い記録密度が得られる。

【0017】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

【0018】実施例1 厚み30 μmのポリイミドフィルムに高周波マグネトロンスパッタリング法により、非磁性下地層としてCr膜を作製した。スパッタ機として、直径6インチのターゲットを3個備えることができるスパッタ機を用い、Crターゲット、Co-Ni-Cr合金ターゲット、及びFe-Co合金ターゲットを装着した。ポリイミドフィルムには適当なテンションをかけて基板ホルダーへ

張り付けた。

【0019】まずCr膜をスパッタした。到達真空度  $2 \times 10^{-6}$  Torr の状態からアルゴンガスを導入して15mTorrとした。基板温度は150℃とした。基板温度の調整は基板ホルダーに150℃のオイルを流して行った。スパッタパワー300Wで2分20秒間スパッタした。膜厚は1000Åであった。

【0020】引き続き真空を破ることなくCo-Ni-Cr合金磁性膜を堆積した。組成はCo62.5at.%, Ni30at.%, Cr7.5at.%の合金ターゲットを用い、アルゴンガス圧1.2mTorrとして、基板温度150℃、スパッタパワー500Wで1分間スパッタした。膜厚は1000Åであった。

【0021】更に、真空を保持したままFe-Co部分酸化物を堆積した。Co60at.%のFe-Co合金ターゲットを使用し、アルゴンガスを導入して2.4mTorrとした。更に酸素ガスを7CCM導入し、基板ホルダーは水冷しながらスパッタパワー900Wで30秒間スパッタした。膜厚は500Åであった。得られたシートより直径2インチのディスクを切り出し、2インチのデータディスクドライブで記録再生特性を試料振動型磁力計で磁気特性を測定した。記録再生特性は、書き込み周波数を変えて各周波数域の再生出力をモニターした。参考データとして、市販の塗付型媒体の記録再生特性も同様にして測定した。結果を図1、表1及び表2に示す。本発明の媒体は、塗付型媒体に比べ全周波数領域で再生出力が大きいことがわかる。

#### 【0022】比較例1

Fe-Co部分酸化物膜を堆積しない以外は実施例1と同様な方法で媒体を作製した。記録再生特性の結果を表1及び表2に示した。

#### 【0023】実施例2～5

Co-Ni-Cr合金磁性膜の堆積時間を変えて膜厚を変えた以外は実施例1と同様な方法で媒体を作製し、記録再生特性を測定した。結果を表1及び表2に示す。Co-Ni-Cr合金磁性膜の膜厚が厚いほど再生出力は大きい傾向

を示すが、厚すぎると安定した回転が得られないことがわかる。

#### 【0024】実施例6～8

Fe-Co合金の部分酸化物膜の堆積時間を変えて膜厚を変えた以外は実施例1と同様な方法で媒体を作製し、記録再生特性を測定した。結果を表1及び表2に示す。Fe-Co合金の部分酸化物膜を設けない媒体、あるいは設けても極めて薄い媒体は、特に高密度での出力が小さく、かつ耐久性がない。一方、厚すぎると耐久性は優れているが、記録再生特性が低下することがわかる。

#### 【0025】実施例9～11

Fe-Co合金の部分酸化物膜作製時における酸素導入量を変えて飽和磁化を変えた以外は実施例1と同様な方法で媒体を作製し、記録再生特性を測定した。結果を表1及び表2に示す。Fe-Co合金の部分酸化物膜の飽和磁化が一定の範囲にある媒体が、優れた記録再生特性を有していることがわかる。

#### 【0026】実施例12

Cr膜を堆積する工程を省略した他は実施例1と同様にして媒体を作製し、磁気特性、記録再生特性を測定した。結果を表1及び表2に示す。Cr下地が存在しない場合は、面内保磁力が低下し、再生出力レベルは低下することがわかる。

#### 【0027】実施例13

実施例1と同様にしてCr膜、Co-Ni-Cr合金磁性膜の順に堆積した。引き続きCo部分酸化物膜を堆積した。Coのターゲットを使用し、アルゴンガスを導入して10mTorrとした。さらに酸素ガスを6.5CCM導入し、基板ホルダーは水冷しながらDCスパッタパワー900Wで25秒間スパッタした。膜厚は500Åであった。実施例1と同様にして磁気特性、記録再生特性を測定した。その結果を表1及び表2に示す。安定した運転性と優れた再生出力を示した。

#### 【0028】

【表1】

	Co-Ni-Cr膜作製条件			Fe-Co部分酸化物膜作製条件				
	基 板 温 度 (℃)	スパッタリング		Co Fe/Co (原子比)	O <sub>2</sub> (ccm)	基 板 温 度 (℃)	スパッタリング	
		パワ ー (W)	時 間 (秒)				パワ ー (W)	時 間 (秒)
比較例 1	"	"	60	—	—	—	—	—
実施例 1	150	500	60	0.6	7	室 温	900	30
2	"	"	20	"	"	"	"	"
3	"	"	120	"	"	"	"	"
4	"	"	240	"	"	"	"	"
5	"	"	360	"	"	"	"	"
6	"	"	"	"	"	"	"	15
7	"	"	"	"	"	"	"	60
8	"	"	"	"	"	"	"	75
9	"	"	"	"	5.5	"	"	30
10	"	"	"	"	6.0	"	"	"
11	"	"	"	"	7.5	"	"	"
12	"	"	"	"	7.0	"	"	"
13	"	"	"	100	6.5	"	"	25

【0029】

【表2】

	Co-Ni-Cr膜磁気特性			Fe-Co部分酸化物膜 磁気特性			記録再生特性		運 転 性
	M <sub>s</sub> (emu/cm <sup>2</sup> )	H <sub>c</sub> (面内) (Oe)	厚 み (Å)	M <sub>s</sub> (emu/cm <sup>2</sup> )	H <sub>c</sub> (kOe)	厚 み (Å)	再生出力 1MHz (mV)	再生出力 8MHz (mV)	
比較例 1	"	900	1000	—	—	—	600	200	短時間内に腐発生
実施例 1	1000	870	1000	437	4.7	500	1400	700	安 定
2	"	920	330	"	"	"	700	300	短時間内に腐発生
3	"	750	2000	"	"	"	1000	500	安 定
4	"	500	4000	"	"	"	1100	450	"
5	"	500	6000	"	"	"	1200	"	回転不良、出力不安定
6	"	850	1000	570	4.8	250	800	"	短時間内に腐発生
7	"	750	"	"	4.9	1000	750	400	安 定
8	"	770	"	"	5.1	1250	600	"	"
9	"	760	"	764	3.0	500	700	220	"
10	"	800	"	676	3.4	"	720	400	"
11	"	820	"	250	5.1	"	500	200	"
12	"	210	"	437	4.7	"	240	40	"
13	"	870	"	450	4.0	"	1350	650	"

【0030】

【発明の効果】 叙上の通り、本発明は面内異方性をもつ Co-Ni-Cr合金からなる磁性膜と、その上に設けた Fe-Co 合金又は Co の部分酸化物からなる垂直磁気異方性膜とにより、従来の金属薄膜型媒体の欠点である耐久性を大に向上させ、両者の磁気特性と膜厚を最適化すること

によって高い記録密度特性と再生出力を備えた磁気記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Co-Ni-Cr合金磁性膜とFe-Co合金の部分酸化物膜を積層した本発明の媒体と、市販の2インチフロッピーディスクの各記録再生特性を示すグラフである。

【図1】

